

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053464

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/195

(21)Application number : 11-222500

(71)Applicant : CORNING INC

(22)Date of filing : 05.08.1999

(72)Inventor : BEALL DOUGLAS M
CHALASANI DEVI

(30)Priority

Priority number : 98 95406

Priority date : 05.08.1998

Priority country : US

(54) CORDIERITE STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a desired ceramic product with a cordierite structure by forming a green body having satisfactory wet strength and firing it while reducing a differential flow without causing cracks or defects.

SOLUTION: A substrate with cordierite having a chemical compsn. contg. 11-17 wt.% MgO, 33-41 wt.% Al₂O₃ and 46-53 wt.% SiO₂ as the predominant phase is formed. In particular, a plasticizable starting material mixture contg. (1) one feed source of Al₂O₃ and SiO₂ including a clay mixture contg. <22 wt.% calcined clay based on the total weight of the starting materials in the plasticizable mixture, (2) an alumina-contg. alumina forming precursor having $\leq 1 \mu\text{m}$ average particle diameter and (3) at least one magnesia feed source having about 3-15 μm average particle diameter is prepd., plasticized with an org. binder system and extruded. The resultant wet green body is dried and sintered.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] In the mixture in which plasticization for having cordierite as a main phase and using for 11 thru/or 17% of the weight of MgO, 33 or 41% of the weight of aluminum 2O3, and the creation of a base that reaches and has the chemical composition of 46 thru/or 53% of the weight of SiO2 is possible said mixture -- raw-material: (a) -- the clay mixture which has the baking clay of an amount smaller than about 22 % of the weight to the total raw-material weight in [which can be plasticized / said] mixture Said alumina generation precursor is one aluminum 2O3 and SiO2 source of supply which are included with the source of supply of others in which mean particle diameter contains alumina about 1 micrometer or less including an alumina and a silica generation precursor;
- (b) Mixture characterized by mean particle diameter containing at least one magnesia source-of-supply; between about 1 thru/or 15 micrometers.
- [Claim 2] Mixture according to claim 1 characterized by including said baking clay of an amount smaller than about 20 % of the weight to said total raw-material weight in [which can be plasticized / said] mixture.
- [Claim 3] Mixture according to claim 1 characterized by for said clay mixture totaling to said total raw-material weight in [which can be plasticized / said] mixture, and including the mixture of the baking clay of an amount smaller than about 40 % of the weight, and raw clay.
- [Claim 4] Mixture according to claim 1 characterized by said alumina source of supply containing alpha alumina.
- [Claim 5] Mixture according to claim 1 characterized by said magnesia source of supply containing talc.
- [Claim 6] In the mixture in which the extrusion for using for the creation of a base which has cordierite as a main phase and has 11 thru/or 17% of the weight of MgO, 33 or 41% of aluminum 2O3, and the inorganic raw-material mixture that reaches and has the chemical composition of 46 thru/or 53% of the weight of SiO2 is possible Said inorganic raw-material mixture the clay mixture which has the baking clay of an amount smaller than about 22 % of the weight to the total raw-material weight in the : (a) aforementioned extrusion possible mixture Said alumina generation precursor is one aluminum 2O3 and SiO2 source of supply which are included with the source of supply of others in which mean particle diameter contains alumina about 1 micrometer or less including an alumina and a silica generation precursor;
- (b) Mixture with which mean particle diameter is characterized by said extrusion possible mixture containing an organic binder system component in the amount between 2 to 50 weight sections to the AUW of inorganic [said] and an organic material further including at least one magnesia source-of-supply; between about 1 thru/or 15 micrometers.
- [Claim 7] Mixture according to claim 6 characterized by including said baking clay of an amount smaller than about 20 % of the weight to the total inorganic raw-material weight in said extrusion possible mixture.
- [Claim 8] Mixture according to claim 6 characterized by for said clay mixture totaling to said total inorganic raw-material weight in said extrusion possible mixture, and including both the baking kaolins and delaminate kaolins of an amount smaller than about 40 % of the weight.
- [Claim 9] Mixture according to claim 6 characterized by including the cellulose ether binder component chosen from the group which said organic binder system becomes from methyl cellulose, methyl cellulose derivatives, and such mixture, the nonsolvent component containing the Pori alpha olefin, stearin acid, ammonium lauryl sulfate, a lauryl acid, oleic acid, a palmitic acid and the surfactant component chosen from the group which consists of such mixture, and the solvent which contains water in a list.
- [Claim 10] Mixture according to claim 9 characterized by said binder system containing the water of about 2 thru/or the Pori alpha olefin of 10 weight sections, about 0.2 or said surfactant component of 2 weight

sections, about 2.5 or said cellulose ether binder component of 5 weight sections and about 8 thru/ or 25 weight sections by making said inorganic raw-material mixture into the 100 weight sections.

[Claim 11] Mixture according to claim 6 characterized by said magnesium source of supply containing talc.

[Claim 12] Mixture according to claim 6 characterized by said alumina source of supply containing alpha alumina.

[Claim 13] the base extruded and formed from said extrusion possible mixture -- the mixture according to claim 6 characterized by being calcinated at the temperature on which sufficient time amount to obtain the ceramic base which the ground is dried and has cordierite as a main phase is spent.

[Claim 14] said base -- the mixture according to claim 6 characterized by the ground being a honeycomb monolith.

[Claim 15] In the approach of creating the ground the base with which the ceramic base which has cordierite as a main phase by sintering is obtained -- A.U.W of said inorganic raw-material mixture is set to 100. said approach -- :33 thru/ or 41% of the weight of aluminum₂O -- the inorganic raw-material mixture which has the chemical composition containing 3, 46 or 53% of the weight of SiO₂ and 11 thru/ or 17% of the weight of MgO and which can be plasticized -- : (a) -- It is one aluminum₂O₃ and SiO₂ source of supply in which said alumina generation precursor contains the clay mixture which has the baking clay of the weight section fewer than about 22 including an alumina and a silica generation precursor with the source of supply of others in which mean particle diameter contains alumina about 1 micrometer or less ;

(b) Mean particle diameter is at least one magnesium source of supply between about 1 to 15 micrometers ;
***** inorganic raw-material mixture -- creating -- ; organic binder system -- said inorganic mixture -- adding -- said mixture -- kneading -- the mixture in which extrusion is possible -- forming -- ; -- said extrusion possible mixture -- extruding -- said base -- the approach characterized by including ; each process which forms the ground.

[Claim 16] The approach according to claim 15 characterized by including said baking clay of an amount smaller than about 20 % of the weight to the total raw-material weight in said inorganic raw-material mixture.

[Claim 17] The approach according to claim 15 characterized by for said clay mixture totaling to said total raw-material weight in said inorganic raw-material mixture, and including both the baking kaolins and delaminate kaolins of an amount smaller than about 40 % of the weight.

[Claim 18] The approach according to claim 15 characterized by including the cellulose ether binder component chosen from the group which said organic binder system becomes from methyl cellulose, methyl cellulose derivatives, and such mixture, the nonsolvent component containing the Pori alpha olefin, stearin acid, ammonium lauryl sulfate, a lauryl acid, oleic acid, a palmitic acid and the surfactant component chosen from the group which consists of such mixture, and the solvent which contains water in a list.

[Claim 19] The approach according to claim 15 characterized by said binder system containing the water of about 2 thru/ or the Pori alpha olefin of 10 weight sections, about 0.2 or said surfactant component of 2 weight sections, about 2.5 or said cellulose ether binder component of 5 weight sections and about 8 thru/ or 25 weight sections by making said inorganic raw-material mixture into the 100 weight sections.

[Claim 20] The approach according to claim 15 characterized by said magnesium source of supply containing talc.

[Claim 21] The approach according to claim 15 characterized by said alumina source of supply containing alpha alumina.

[Claim 22] said base -- the approach according to claim 15 characterized by being calcinated at the temperature on which sufficient time amount to obtain the ceramic base which the ground is dried and has cordierite as a main phase is spent.

[Claim 23] said base -- the approach according to claim 15 characterized by the ground being a honeycomb monolith.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The wet strength of this invention of cordierite formation mixture is high, and its mixture and said wet strength of a raw material are high in the approach list for creating a cordierite base about the approach for creating the ground where crack resistance was raised, and it relates to the processing aid used for creation of the ground where crack resistance was raised, and a cordierite base.

[0002]

[Description of the Prior Art] The exhaust gas emitted by the internal combustion engine using hydrocarbon gas, a gasoline, or a hydrocarbon fuel like diesel fuel can cause serious contamination to atmospheric air. There is an oxygen content compound which contains a hydrocarbon in many pollutants in the above-mentioned exhaust gas, and contains nitrogen oxides (NOx) and a carbon monoxide (CO) in a list. It came out of the first automobile which an auto industry is continuing trying the amount reduction of gas evolutions from an automobile engine system for years, and equipped the catalytic converter to the world in the mid-1970s.

[0003] A catalytic converter contains the cordierite base covered with the precious metal catalyst in many cases. Said cordierite base is a multiplexer-channel monolith which has the path generally extended between honeycomb objects, i.e., the stoma which is substantially concurrent, i.e., an open end side. Said catalyst acts in the inside of the exhaust air passage of an automobile engine there, and said converter converts a hydrocarbon, and CO and NOx into a by-product especially water, an avirulent carbon dioxide, and the returned avirulent nitrogen content child.

[0004] Being built, when the sintering cordierite structure mixes a raw material like the talc and baking containing delaminate clay, an alumina, a silica, an aluminum hydroxide, inorganic [various], an organic binder, and water, and raw kaolin clay generally and forms a batch molding material is known by this contractor. For example, please refer to the indication of U.S. Pat. No. 3,885,977. Subsequently to a honeycomb object, this molding material is fabricated by extrusion. In this phase before sintering, said honeycomb object is often called the "ground." A technical term called the above "the ground" which reaches technically and is used in this application points out the condition of the Plastic solid built with the powder or the specific ingredient of a condition which can be sintered before being calcinated and becoming the desired last sintering ceramic product, or mold goods.

[0005] The manufacturer is inquiring continuously, in order to optimize the property of a cordierite base and to raise the use of the cordierite as a catalyst base material. By the activity towards the cordierite monolith with a more thin wall, i.e., the honeycomb creation, for using it as a catalyst base material : (1) automobile exhaust back pressure as which the following advances were regarded is made lower. Therefore, the increment in engine power The super-**** honeycomb object with which the catalytic converter which has high stoma consistency honeycomb object; which raises exhaust gas conversion efficiency, without making the honeycomb object; (2) back pressure to bring about completely increase, and (3) "light-off (light-off)" property is obtained. [which is lightweight, therefore has been improved at high speed] Moreover, to optimize the thermal shock resistance and reinforcement of a cordierite base has also been desired. It is proposed by U.S. Pat. No. 4,772,580 (Hamanaka (Hamanaka) etc.) by using by using each of talc and kaolins as a detailed grain in creation of cordierite that said property of the cordierite structure can be raised. Especially as for Hamanaka, the talc particle and average grain size of 7 micrometers or less are indicating [mean particle diameter] use of a kaolin particle 2 micrometers or less. Recently, it is indicated more by U.S. Pat. No. 5,296,423 (Locker) (Locker) that grain size uses about 5 thru/or 30% of delaminate kaolin with 1, an alumina smaller than 7 micrometers, and the detailed inorganic substance particle of a magnesia

(magnesium oxide), respectively, and a cordierite base with high wet strength and method static pressure reinforcement of ** can be created.

[0006] the improved thin wall honeycomb which has direction static pressure reinforcement -- it can approve -- and wet strength by use of the above-mentioned detailed raw material -- although the ground and a sintered compact are obtained, the demand made better as the stoma wall of a honeycomb object is thin does not remain It is indicated by the United States patent application 09th with which the latest process technological innovation which enabled formation of the super-**** base which brought stoma wall thickness close to under 6 mils (1 mil is 1/1000 inch) was transferred to coincidence / No. 116,144 (tea RASANI (Chalasan) etc.). This process includes use of the powder mixture containing the compounding agent which is nonsolvent about said binder, a solvent, and an inorganic powder ingredient at the inorganic powder ingredient for forming a honeycomb structure object, a binder, said solvent for binders, a surfactant, and a list. the ceramic preform which this powder mixture was mixed, plasticized and fabricated, and wet strength was raised, and was therefore suitable for especially the use to a thin wall honeycomb structure object formation process -- it becomes the ground. Furthermore, tea RASANI is indicating the desirable aqueosity binder system mixture containing water, cellulose ether, and hydrophobic nonsolvent.

[0007] Although said formula of tea RASANI is extending greatly technical feasibility when a configuration is complicated and forms the thin ceramic honeycomb object of a wall by extrusion, removal of "the fullness of a glow, i.e., a binder," becomes still more complicated by including nonsolvent, for example, light mineral oil, in said powder. Difficulty follows on removing a binder component from a shaping ceramic article especially, without transforming or damaging mold goods. For increase of the dimensional change under binder removal by generating heat especially by the removal of said mineral oil accompanying a fall on the strength and this of a thin wall ceramic honeycomb object, in order to avoid that a crack occurs at a ceramic object for baking of said ceramic honeycomb object, special consideration must be made. The complicated baking cycle of decreasing the oxygen contained in an ambient atmosphere and making it increase again by equipment - for the kiln-volatilization removal designed specially is in many means adopted in order to reduce the difference-contraction and the high crack initiation frequency which are experienced during baking of the thin wall ceramic honeycomb object with which the above-mentioned binder was added.

[0008] Therefore, wet strength sufficient in the condition of the ground is shown, and the means for creating the thin wall cordierite structure which can be calculated for a desired ceramic product, without making difference-contraction small and generating a crack or a defect is needed clearly.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The ground which shows sufficient wet strength for the ceramic product of the request which has the thin wall cordierite structure is created, and it calcinates, without making difference-contraction small and generating a crack or a defect.

[0010]

[Means for Solving the Problem] While using the detailed grain-size raw material in creation of the cordierite structure, when the amount of the clay of a certain kind used was reduced, it turned out that the property above-mentioned [the honeycomb object acquired] is surprisingly shown. When it burned in creation of cordierite structure, and the amount of a kaolin was used especially, having made it fewer than about 22%, it became clear that the total amount of liquids required for said batch in order to keep extrusion pressure the same could be reduced. therefore, the amount of a liquid required in order to form the ground which shows only the wet strength supporting a self-weight decreases, it merely comes out so much, and the ground formed with the batch mixture of this invention comes to show the resistance which improved to the crack initiation at the time of baking of the honeycomb formed in this ground.

[0011] This invention relates to the raw-material mixture in which plasticization for using cordierite with 11 thru/or 17% of the weight of MgO, 33 or 41% of the weight of aluminum 2O3, and the mixture that reaches and consists of chemical composition of 46 thru/or 53% of the weight of SiO2 for creation of the base which it has as a main phase is possible in more detail. said raw-material mixture -- especially -- : (a) -- one aluminum 2O3 containing the clay mixture with which said alumina generation precursor contains the baking clay of an amount fewer than about 22 % of the weight including an alumina and a silica generation precursor to the total raw-material weight in [which can be plasticized / said] mixture with the other sources of supply in which mean particle diameter contains alumina about 1 micrometer or less, and SiO2 source-of-supply;

(b) Mean particle diameter contains at least one magnesia source-of-supply; between about 3 thru/or 15 micrometers.

[0012] This invention relates also to the mixture which contains the raw-material mixture and the organic binder system which were mentioned above again and in which extrusion is possible. The mixture with which the raw-material mixture which defined this invention above further again, and which can be plasticized was created, the organic binder system was added to said mixture, and said organic binder system was added is mixed, and it considers as extrusion possible mixture, and is related also with the creation approach of the ground of a cordierite formation ingredient including extruding this mixture and forming the base of a desired configuration. Said ground is dried and calcinated and serves as a ceramic base which has cordierite as a main phase.

[0013]

[Embodiment of the Invention] This invention relates to the approach of creating said product using a cordierite content product and the optimized combination of a raw material. permissible with the cordierite content product formed using the approach of this invention -- humid -- the ground -- the total amount of extrusion vehicles required to maintain reinforcement decreases, it merely comes out so much, and the ground formed using the approach of this invention shows the resistance strengthened to the crack initiation at the time of baking of said ground for forming a baking base.

[0014] In creation of a cordierite product, generally, raw material talc and a clay particle are mixed to an alumina and a silica generation precursor source of supply, and MgO obtains the raw-material mixture with which 33 thru/or 41 % of the weight, and SiO₂ have [aluminum 2O₃] 46 thru/or 53% of the weight of a presentation 11 thru/or 17% of the weight. This invention included decision with the initial complement of the liquid added to said raw-material mixture, i.e., an extrusion vehicle, dependent on the amount and particle size distribution of a certain component in said batch mixture, in order to keep extrusion pressure sufficiently high. Since especially the role and effect of a certain raw material of [in said batch mixture] were related to extrusion vehicle liquid requirements required in order to maintain fixed extrusion pressure, the research for discerning this was made. Under the usual condition, reduction of the amount of liquids applied to a certain specific raw-material mixture increases extrusion pressure required to extrude said mixture through a die. however, in the example currently explained now, the amount and a submicron alumina grain size of baked clay are high enough -- humid -- the ground -- reinforcement is shown -- humid -- influencing in reduction of the amount of a liquid (namely, the water and the oil in said binder system) required to extrude the ground strongly was checked.

[0015] If this invention is followed, the mixture for using for the creation of a base which has cordierite as a main phase which can be plasticized will be obtained. In detail, to the total raw-material weight in [which can be plasticized / this] mixture, there is less said mixture which can be plasticized than about 22 % of the weight, and it consists of raw-material mixture containing especially one aluminum 2O₃ and SiO₂ source of supply containing the clay mixture which has desirable baking clay fewer than about 20 % of the weight. As for said alumina generation precursor, in other aluminum 2O₃ and SiO₂ source of supply, mean particle diameter contains alumina about 1 micrometer or less including an alumina and a silica generation precursor. Furthermore, as for said batch, mean particle diameter contains about 1 thru/or at least one magnesium source of supply between 15 micrometers.

[0016] In the gestalt of desirable operation, said clay mixture has few total contents to the total raw-material weight in [which can be plasticized / said] mixture including the mixture of baking and raw clay, for example, a delaminate kaolin, than about 40 % of the weight. There is the hide light (Hydrite) MPTM, the hide light PXTM, or en gel hardware (Engelhard) CHC in the non-delaminating kaolin student clay of a suitable class. There is clay like KAOPEKU (KAOPAUQUE)-10TM (K10) clay in a suitable delaminate kaolin. There is grotesque MAKKUSU (Glomax) LL, grotesque MAKKUSU JDF, or en gel hardware EBF in suitable baking clay. Except for the two above-mentioned en gel hard raw materials to which all are sold from the en gel hard company of U.S. New Jersey eye ZURIN (Iselin), all the above-mentioned ingredients are sold from the dry cleaning branch kaolin (Dry Branch Kaolin) company of the U.S. Georgia dry cleaning branch (Dry Branch).

[0017] As for said alumina generation precursor, it is desirable that it is the gestalt of alpha-alumina or is the ingredient which generates alpha-alumina with heating. There is fine alumina A-16SG currently sold to one of the examples of a suitable alumina generation precursor from Alcoa Industrial Chemicals (Alcoa Industrial Chemicals) of U.S. Pennsylvania Pittsburgh (Pittsburg).

[0018] In the gestalt of desirable operation, said magnesium source of supply is sold by name called MB 96-67 from talc, for example, a BARETTSU minerals (Barretts Minerals) company, and contains the talc whose surface area is about 5-8m²/g. This ingredient works also as a silica generation precursor again.

[0019] There is IMSILTM which is sold from the uni-MAIN special tee minerals company (Unimin

Specialty Minerals Inc.) of for example, U.S. Illinois ERUKO (Elco) and whose surface area grain size is about 4-6m²/g in about 9-11 micrometers in another, suitable silica generation precursor.

[0020] It mixes together and said raw material which constitutes the plasticized mixture is carried out until it is enough to build the intimate blend of a raw-material phase in a mixed process so that it may set like a heat process and can react completely. It is useful to building the extrusion possible mixture with which the binder system was added at this time, was suitable for formation with mixture, and suitable for mold shaping again. A binder system desirable for using for this invention contains the surfactant component chosen from the group which consists of the cellulose ether binder component chosen from the group which consists of methyl cellulose, methyl cellulose derivatives, and such mixture, the nonsolvent component containing the Pori alpha olefin, stearin acid, ammonium lauryl sulfate, a lauryl acid, oleic acid, palmitic acids, and such mixture, and the solvent containing water. The result of having excelled was obtained by making inorganic raw-material mixture into the 100 weight sections using the binder system containing the water of about 2 thru/or the Pori alpha olefin of 10 weight sections, about 0.2 or said surface-active-agent component of 2 weight sections, about 2.5 or the hydroxypropyl-methylcellulose binder of 5 weight sections and about 8 thru/or 25 weight sections.

[0021] It is mixed, the inorganic powder material, for example, the powder ceramic material, of the amount which is a suitable known approach, and each component of said binder system forms the intimate blend object of said ceramic material and binder system. For example, all the components of said binder system are mixed mutually beforehand, and this mixture is added to said powder ceramic material. In this case, the whole quantity of said binder system is added at once, or said binder may be subdivided and you may add one after another at suitable spacing. Or each of the mixture of the component beyond two or it of the binder system which could add said component of a binder system to ceramic material one after another, or was created beforehand may be added to powder ceramic material. Furthermore, said binder system is also mixable with a part of powder ceramic material first. In this case, the remaining part of said powder ceramic material is succeedingly added to said already created mixture. In the case of which, a binder system must be equally mixed with powder ceramic material by the combination defined beforehand. A known kneading process can attain equal mixing with a binder system and powder ceramic material.

[0022] In the case of the batch for ceramic products, especially creation of said batch is performed by dividing into two steps before a forming cycle. In the 1st step, i.e., the infiltration phase, of batch creation, dry blending of said inorganic powder particle, a surfactant, and the binder component is carried out for example, with the Littleford (Littleford) mixer, and, subsequently said solvent is added. Plasticizing said batch has few amounts of the solvent added here than a complement. By using water as a solvent, hydration of said binder and the powder particle is carried out with water. Subsequently, nonsolvent is added to said mixture and permeates a binder and a powder particle. Generally surface tension of nonsolvent is smaller than water. Consequently, nonsolvent permeates said particle more easily than a solvent. In this phase, said powder particle is covered with a surfactant, a solvent, and nonsolvent, and is distributed.

[0023] In the gestalt of desirable operation, plasticization is started in the 2nd step. In the 2nd step, shearing mixing of said humid mixture from the 1st step is carried out in any, a suitable mixer, for example, a biaxial screw mixing-extruder, an auger machine type mixer, a muller mixer, or a 2 arm mixer, and said batch is plasticized.

[0024] Subsequently said obtained ***** batch is fabricated by the ground with either of the known approaches for shaping of plasticization mixture, for example, extrusion, injection molding, slip shaping, centrifugal casting, pressing, a dry type press, etc. This invention is best suitable for the extrusion which lets a die pass.

[0025] Any vertical or horizontal extrusion activity is done using the hydraulic ram extruding press with which die equipment was attached in the discharge edge, a two-step type degassing single-acting auger machine extruder, or a 2 shaft screw mixer. In the case of a 2 shaft screw mixer, a suitable screw component is chosen according to the process conditions of others for generating sufficient pressure making an ingredient and said batch ingredient pass through a die.

[0026] said created ceramic -- subsequently, the ground is calculated at a certain selected temperature over the time amount for which it depends on said presentation, a dimension, and a configuration under a suitable ambient atmosphere so that a desired baking ceramic object may be acquired. For example, generally to the presentation for forming cordierite fundamentally, said temperature is in about 1300 thru/or the range of about 1450 degrees C, and the range of the holding time in this temperature is about 1 to 8 hours. Although it depends for firing time and temperature on the factor of the equipment used for the class and amount list of an ingredient, generally the total firing time is in about 20 thru/or the range of 80 hours.

[0027] it was formed -- said -- humid -- subsequently the ground is dried. a book -- the ground is the approach that dielectric heating is desirable, although all of a usual approach like hot air drying or dielectric heating dry.

[0028] As baking conditions for cordierite object formation, the reaction to a cordierite phase should hold at sufficient time amount to complete substantially and 1340-1440 degrees C. 6 - 12 hours is used as the holding time. It is desirable for about 95 % of the weight to be [of the acquired baking object] cordierite at least.

[0029] As mentioned above, by using the cordierite formation batch mixture containing the clay mixture which has the baking clay of an amount smaller than about 22 % of the weight with the alumina generation precursor containing a submicron alumina showed that the amount of necessary liquids of said batch decreased. In other words, the amount of the extrusion vehicle in said organic binder system required for said batch, for example, water, and an oil can be lessened, maintaining the wet strength of an extrusion object to a desired high value. the humid base which can dry easily far, can sinter, without generating a crack by lessening the oil in said constituent, and can be used as a ceramic object -- the ground is acquired. Furthermore, the inclination for the constituent with few amounts of necessary liquids to produce the difference style which passes a die during an extrusion activity becomes small. The defect accompanying a difference style decreases by being hard to produce a difference style in extrusion. The batch of this invention cannot produce especially easily the difference style field which produces the wavelike pattern leading to buckling and a "swelling web" in a damp or wet condition.

[0030] As mentioned above, the fundamental use of the mixture explained on these specifications is a useful thing in order to create the high intensity cordierite honeycomb base which can be used as a catalyst base material. Although especially this invention is useful to creation of a thin wall honeycomb, a wall can use the mixture by which a patent claim is carried out also to thicker structure. Said mixture is useful also like creation of other high intensity cordierite structures like a filter again.

[0031]

[Example] In order to explain the principle of the cordierite structure of this invention further, some examples of the binder system according to this invention are explained. However, as for an example, it is natural that various modification and deformation do to this invention, without not being given only for the purpose of explanation, not limiting this invention to an example, and deviating from the pneuma of this invention.

[0032] Two kinds of inorganic powder batch mixture suitable for formation of an example 1 and 2 cordierite ceramic object is expressed with weight %, and it has mentioned to Table I. Presentation 1 is based on this invention and the purpose of contrast is also contained in the presentation 2. It created by carrying out desiccation mixing of the component of the assignment inorganic mixture which mentioned each of presentations 1 and 2 to Table I at 1 in all clue. Subsequently, the organic binder system of the amount mentioned to Table I was added to each of said inorganic desiccation mixture, was mixed further after that, and the plasticized ceramic batch mixture was created. the above -- difference -- each of two kinds of plasticization ceramic batch mixture is minutely described by Table I -- as -- difference -- an amount -- it includes in presentation 1 and 35.9% of the weight of a binder system component is included in presentation 2 30.9% of the weight by making the total inorganic substance weight into the 100 sections in detail. The class of oil used as nonsolvent also to any of presentations 1 and 2 is a Pori alpha olefin called DEYURASHIN (Durasyn) 162.

[0033]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2
無機物		
タルク	40.67	40.79
焼きクレー	16.43	27.00
生クレー	10.39	14.82
粗粒アルミナ	11.15	15.40
微粒αアルミナ	11.15	---
シリカ	10.22	2.00
有機結合剤系		
メトセル (Methocel)	2.7	2.7
ステアリン酸	0.8	0.6
水	22.4	23.4
油	5.0	8.7
焼成亀裂 (%)	26	68
酸性 (kg/mm)	3.1	3.0
膨潤ウェブ	無	有

[0034] It extruded with the biaxial screw extruder under the conditions which have 350 stomata per inch for each of various plasticization mixture and to which the diameter was [the wall thickness of 5.66 inches and a stoma / die length] suitable for forming the ceramic honeycomb base it is [base] 4 inches by 5 mills. said two kinds of batch constituents -- respectively -- since -- a ceramic honeycomb -- the ground was formed, the organic binder system was removed from said honeycomb base to about 90 ceramic honeycombs about each of two kinds of batch constituents, and sufficient heating to sinter a honeycomb base and a baking cycle were added. The value which ** (ed) all the numbers of the honeycomb which produced the crack about each of 2 times of baking cycles (each of said compound 1 time of baking cycle) by the total of the honeycomb base calcinated about each constituent is shown in Table I by % as a crack percentage of each of said constituent. If a table is seen, it turns out that baked clay was thrown in 16.43% of the weight, and the presentation 1 of the crack initiation number using a particle alumina has decreased 11.15% of the weight. Although the crack has occurred in detail in 26% of the base which consists of presentation 1, in the base which consists of a comparison presentation on the other hand, the crack has occurred to 68%.

[0035] Moreover, about each of the formed base, the existence of a "swelling web" was investigated as a standard of the extrusion engine performance. Although the swelling web has appeared in the base of presentation 2 if drawing 1 which is the SEM photograph in which the stoma wall of the honeycomb base about each of this invention and the mixture for a comparison which can be plasticized is shown, and 2 are investigated and compared, it becomes clear that the swelling web has not appeared at all in the presentation 1 of this invention on the other hand. Probably this shows that a difference style did not occur with the presentation 1 whose amount of baked clay contains a submicron alumina few on the other hand, although the difference style which is not desirable occurred in batch of the comparison presentation 2 in the extrusion of humid batch mixture.

[0036] Two kinds of plasticization ceramic batch mixture which consists of the same constituents as the constituent explained in full detail upwards was independently extruded through the capillary rheometer, and thickness formed about 3.1mm (1/8 inch) ribbon. the ingredient proper rigidity of said formed ribbon -- that is, humid -- the ground -- by adding a load at the given rate which is in a piston about reinforcement, and measuring deformation of a ribbon, it evaluated and the acquired value (a load/deformation (ratio of length to diameter)) was indicated to Table I. If the stiffness criterion indicated in Table I is investigated, it will become clear that the ribbon of presentation 1 has equivalent deformation and/or bigger rigidity as compared with the ribbon of the comparison presentation 2, i.e., it is 3.1 to 3.0kg/mm.

[0037] If the baking clay of an amount smaller than about 22 % of the weight is fed into batch mixture with a submicron alumina as the above-mentioned trial shows, the amount of a liquid required as an extrusion vehicle for forming the ground which has sufficient high wet strength to prevent the crack initiation at the time of baking for forming a ceramic object will decrease considerably.

[Translation done.]

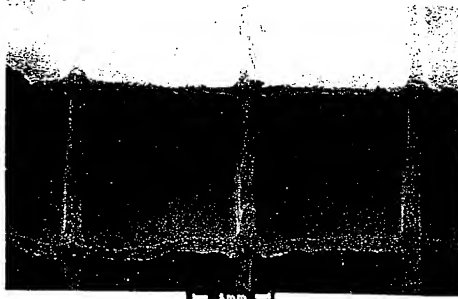
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

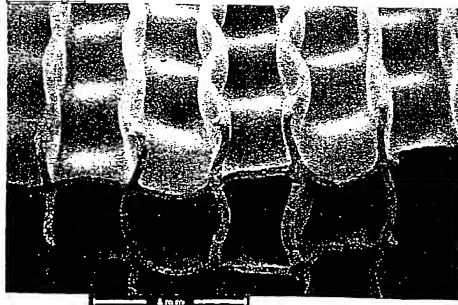
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053464

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/195

(21)Application number : 11-222500

(71)Applicant : CORNING INC

(22)Date of filing : 05.08.1999

(72)Inventor : BEALL DOUGLAS M
CHALASANI DEVI

(30)Priority

Priority number : 98 95406

Priority date : 05.08.1998

Priority country : US

(54) CORDIERITE STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a desired ceramic product with a cordierite structure by forming a green body having satisfactory wet strength and firing it while reducing a differential flow without causing cracks or defects.

SOLUTION: A substrate with cordierite having a chemical compsn. contg. 11-17 wt.% MgO, 33-41 wt.% Al₂O₃ and 46-53 wt.% SiO₂ as the predominant phase is formed. In particular, a plasticizable starting material mixture contg. (1) one feed source of Al₂O₃ and SiO₂ including a clay mixture contg. <22 wt.% calcined clay based on the total weight of the starting materials in the plasticizable mixture, (2) an alumina-contg. alumina forming precursor having ≤1 μm average particle diameter and (3) at least one magnesia feed source having about 3-15 μm average particle diameter is prep'd., plasticized with an org. binder system and extruded. The resultant wet green body is dried and sintered.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-53464

(P2000-53464A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

フィコード (参考)

C 0 4 B 35/195

C 0 4 B 35/16

A

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-222500

(22) 出願日 平成11年8月5日 (1999.8.5)

(31) 優先権主張番号 0 9 5 4 0 6

(32) 優先日 平成10年8月5日 (1998.8.5)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 397068274

コーニング インコーポレイテッド

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831

コーニング リヴァーフロント プラザ
1

(72) 発明者 ダグラス・マンロー ビール

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870

ペインテッド ポスト オーヴァープール
ック ロード 39

(74) 代理人 100073184

弁理士 柳田 征史 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コージェライト構造体

(57) 【要約】

【課題】 コージェライト構造体を有する所望のセラミック製品を、十分な潤滑強度を有する生地を作成し、差翼流を少なくし亀裂あるいは欠陥を発生させずに焼成する。

【解決手段】 MgOを11～17重量%、Al₂O₃を33～41重量%、及びSiO₂を48～53重量%の化学組成をもつコージェライトを主相として有する基材を作成する。特に：(1) 可塑化可能混合物中の原材料の総重量に対して22重量%より少ない量の焼きクレを有するクレ混合物を含む、1つのAl₂O₃、及びSiO₂供給源；(2) 平均粒子直径が1μm以下のアルミナを含むアルミナ生成前駆体；及び(3) 平均粒子直径が約3～15μmの少なくとも1つのマグネシア供給源を含む可塑化可能な原材料混合物を作成し、有機結合剤系を加えて可塑化し、押し出して潤滑生地を作成し、乾燥し、焼結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コージェライトを主相として有し、11ないし17重量%の MgO 、33ないし41重量%の Al_2O_3 、及び46ないし53重量%の SiO_2 の化学組成を有する基体の作成に用いるための可塑化可能な混合物において、

(a) 前記混合物が原材料：

(a) 前記可塑化可能混合物中の総原材料重量に対して約22重量%より少ない量の焼きクレを有するクレ混合物を、アルミナ及びシリカ生成前駆体を含み、前記アルミナ生成前駆体は平均粒子直径が約1 μm 以下のアルミナを含むその他の供給源とともに含む、1つの Al_2O_3 及び SiO_2 供給源；

(b) 平均粒子直径が約1ないし15 μm の間の、少なくとも1つのマグネシア供給源；を含むことを特徴とする混合物。

【請求項2】 前記可塑化可能混合物中の前記総原材料重量に対して約20重量%より少ない量の前記焼きクレを含むことを特徴とする請求項1に記載の混合物。

【請求項3】 前記クレ混合物が前記可塑化可能混合物中の前記総原材料重量に対して合計して約40重量%より少ない量の焼きクレ及び生クレの混合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の混合物。

【請求項4】 前記アルミナ供給源が α アルミナを含むことを特徴とする請求項1に記載の混合物。

【請求項5】 前記マグネシア供給源がタルクを含むことを特徴とする請求項1に記載の混合物。

【請求項6】 コージェライトを主相として有し、11ないし17重量%の MgO 、33ないし41%の Al_2O_3 、及び46ないし53重量%の SiO_2 の化学組成を有する無機原材料混合物を有する基体の作成に用いるための押出可能な混合物において、前記無機原材料混合物が：

(a) 前記押出可能混合物中の総原材料重量に対して約22重量%より少ない量の焼きクレを有するクレ混合物を、アルミナ及びシリカ生成前駆体を含み、前記アルミナ生成前駆体は平均粒子直径が約1 μm 以下のアルミナを含むその他の供給源とともに含む、1つの Al_2O_3 及び SiO_2 供給源；

(b) 平均粒子直径が約1ないし15 μm の間の、少なくとも1つのマグネシア供給源；を含み、前記押出可能混合物がさらに有機結合剤系成分を、前記無機及び有機材料の総重量に対して2から50重量部の間で含むことを特徴とする混合物。

【請求項7】 前記押出可能混合物中の総無機原材料重量に対して約20重量%より少ない量の前記焼きクレを含むことを特徴とする請求項6に記載の混合物。

【請求項8】 前記クレ混合物が前記押出可能混合物中の前記総無機原材料重量に対して合計して約40重量%より少ない量の焼きカオリン及び層状カオリンをと

含むことを特徴とする請求項6に記載の混合物。

【請求項9】 前記有機結合剤系がメチルセルロース、メチルセルロース誘導体及びこれらの混合物からなる群から選ばれるセルロースエーテル結合剤成分、ポリ α オレフィンを含む非溶剤成分、ステアリン酸、アンモニウムラウリルスルフェート、ラウリル酸、オレイン酸、バルミチン酸、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる界面活性剤成分、並びに水を含む溶剤を含むことを特徴とする請求項6に記載の混合物。

【請求項10】 前記無機原材料混合物を100重量部として、前記結合剤系が約2ないし10重量部のポリ α オレフィン、約0.2ないし2重量部の前記界面活性剤成分、約2.5ないし5重量部の前記セルロースエーテル結合剤成分、及び約8ないし25重量部の水を含むことを特徴とする請求項9に記載の混合物。

【請求項11】 前記マグネシア供給源がタルクを含むことを特徴とする請求項6に記載の混合物。

【請求項12】 前記アルミナ供給源が α アルミナを含むことを特徴とする請求項6に記載の混合物。

【請求項13】 前記押出可能混合物から押し出されて形成される基体生地が乾燥後、主相としてコージェライトを有するセラミック基体を得るに十分な時間をかけてある温度で焼成されることを特徴とする請求項6に記載の混合物。

【請求項14】 前記基体生地がハニカムモノリスであることを特徴とする請求項6に記載の混合物。

【請求項15】 焼結するににより主相としてコージェライトを有するセラミック基体が得られる基体生地を作成する方法において、前記方法が：33ないし41重量%の Al_2O_3 、46ないし53重量%の SiO_2 、及び11ないし17重量%の MgO を含む化学組成を有する可塑化可能な無機原材料混合物で；

(a) 前記無機原材料混合物の総重量を100として、約22より少ない重量部の焼きクレを有するクレ混合物を、アルミナ及びシリカ生成前駆体を含み、前記アルミナ生成前駆体は平均粒子直径が約1 μm 以下のアルミナを含むその他の供給源とともに含む、1つの Al_2O_3 及び SiO_2 供給源；

(b) 平均粒子直径が約1から15 μm の間の、少なくとも1つのマグネシア供給源；

を含む無機原材料混合物を作成し；有機結合剤系を前記無機混合物に加え、前記混合物を混練りして押出可能な混合物を形成し；前記押出可能混合物を押し出して前記基体生地を形成する；各工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項16】 前記無機原材料混合物中の総原材料重量に対して約20重量%より少ない量の前記焼きクレを含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記クレ混合物が前記無機原材料混合物中の前記総原材料重量に対して合計して約40重量

3

9%より少ない量の焼きカオリン及び離層カオリンをとるに含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項18】 前記有機結合剤系がメチルセルロース、メチルセルロース誘導体及びこれらの混合物からなる群から選ばれたセルロースエーテル結合剤成分、ポリ α オレフィンを含む非溶剤成分、ステアリン酸、アンモニウムラウリルスルフェート、ラウリル酸、オレイン酸、パルミチン酸、及びこれらの混合物からなる群から選ばれた界面活性剤成分、並びに水を含む溶剤を含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項19】 前記無機原材料混合物を100重量部として、前記結合剤系が約2ないし10重量部のポリ α オレフィン、約0.2ないし2重量部の前記界面活性剤成分、約2.5ないし5重量部の前記セルロースエーテル結合剤成分、及び約8ないし25重量部の水を含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項20】 前記マグネシア供給源がタルクを含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項21】 前記アルミナ供給源が α アルミナを含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項22】 前記基材生地が乾燥され、主相としてコーゼライトを有するセミック基材を得るに十分な時間をかけてある温度で焼成されることを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項23】 前記基材生地がハニカムモノリスであることを特徴とする請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はコーゼライト形成混合物の、湿潤強度が高く、亀裂耐性が高められた生地を作成するための方法に関し、コーゼライト基材を作成するための方法並びに原材料の混合物及び前記湿潤強度が高く、亀裂耐性が高められた生地及びコーゼライト基材の作成に利用される加工助剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭化水素ガス、ガソリンまたはディーゼル燃料のような炭化水素燃料を利用する内燃機関より放出される排気ガスは、大気に深刻な汚染を引き起こし得る。上記排気ガスの中の多くの汚染物質の中に炭化水素、並びに窒素酸化物(NOx)及び一酸化炭素(CO)を含む炭素含有化合物がある。自動車業界は自動車エンジン系からのガス放出量低減を長年試み続けてきており、触媒コンバータを装備した最初の自動車は1970年代中頃に世に出た。

【0003】 触媒コンバータは、貴金属触媒で被覆されたコーゼライト基材を含むことが多い。前記コーゼライト基材は一般にハニカム体、すなわち実質的に並行する小孔すなわち開放端面の間に伸びる通路を有する多層チャンネルモノリスである。前記コンバータは自動車エンジンの排気流路内におかれ、そこで前記触媒が作用

4

して、炭化水素、 CO 及び NOx を無毒性の副生成物、特に水、二酸化炭素及び還元された窒素分子に転化する。

【0004】 焼結コーゼライト構造体が一般に、離層クレイ、アルミナ、シリカ、水酸化アルミニウム、種々の無機及び有機結合剤及び水を含む、タルク、焼き及び生カオリンクレイのような原材料を混合して、パッチ成形材料を形成することによりつくられることは、当業者に知られている。例えば米国特許第3,885,977号の開示を参照されたい。本成形材料は次いで押出によりハニカム体成形される。焼結前のこの段階で、前記ハニカム体はしばしば“生地”と称される。技術上及び本出願において用いられる前記“生地”という用語は、焼成されて所望の最終焼結セラミック製品になる前の状態の、焼結可能な粉末または特定の材料でつくられた成形体または成形品の状態を指す。

【0005】 製造業者は、コーゼライト基材の特性を最適化して触媒支持体としてのコーゼライトの効用を高めるために継続的に研究している。触媒支持体として使用するための、より壁の薄いコーゼライトモノリスすなわちハニカム作成に向けた活動により、以下の進歩が見られた：(1)自動車排気背圧をより低くし、従ってエンジン出力の増加をもたらすハニカム体；(2)背圧を全く増加させることなく排気ガス転化効率を向上させる高小孔密度ハニカム体；及び(3)軽量であり従って高速で改善された“ライトオフ(light-off)”特性を有する接触コンバータが得られる超薄壁ハニカム体。またコーゼライト基材の熱衝撃抵抗及び強度を最適化することも望まれてきた。コーゼライトの作成においてタルク及びカオリンをいずれも微細粒にして用いることによりコーゼライト構造体の前記特性を高めることが、米国特許第4,772,580号(ハマンカ(Hamanaka)等)に提案されている。ハマンカは特に、平均粒子直径が7 μm 以下のタルク粒子及び平均粒度が2 μm 以下のカオリン粒子の使用を開示している。より最近では、約5ないし30%の離層カオリンをそれぞれ粒度が1及び7 μm より小さいアルミナ及びマグネシア(酸化マグネシウム)の微細無機物粒子ともを用いて湿潤強度及び等方静圧強度の高いコーゼライト基材を作成できることが、米国特許第5,296,423号(ロッカー(Locker))に開示されている。

【0006】 上記微細原材料の使用により、許容し得る等方静圧強度及び湿潤強度を有する改善された薄壁ハニカム生地及び焼結体が得られるが、ハニカム体の小孔壁は薄ければ薄いほどよいとする要求はとどまることがない。小孔壁厚さを6ミル(1ミルは1/100インチ)未満に近づけた超薄壁基材の形成を可能にした最近のプロセス技術革新が、同時に披露された米国特許出願第09/116,144号(チャラザーニ(Chalazani)等)に開示されている。本プロセスでは、ハニ

50

カラム構造体を形成するための無機粉末材料、結合剤、前記結合剤用溶剤、界面活性剤、並びに前記結合剤、溶剤及び無機粉末材料に関して非溶剤である配合剤を含む粉末混合物の使用を含む。この粉末混合物は混合され、可塑性化され、成形されて、潤滑強度が高められ、よって薄壁ハニカム構造体形成プロセスへの使用に特に適したセラミックプレフォーム生地となる。さらにチャラサーニは水、セルロースエーテル及び疎水性非溶剤を含む望ましい水性結合剤系混合物を開示している。

【0007】チャラサーニの前記処方は、押出しにより形状が複雑で壁の薄いセラミックハニカム体を形成する上での技術的可能性を大きく伸展させているが、前記粉末内に非溶剤、例えば堅質鉱油を含めることにより、“焼尽し”すなわち結合剤の除去がさらに複雑になる。特に、成形セラミック品から成形品を成形または破損させずに結合剤成分を除去することには困難がともなう。特に、薄壁セラミックハニカム体の強度低下及び、これにともなう、前記鉱油の除去で発熱することによる結合剤除去中の寸法変化の増大のため、前記セラミックハニカム体の焼成にはセラミック体に亀裂が発生することを避けるために特別な配慮がなされなければならない。前述の結合剤が加えられた薄壁セラミックハニカム体の焼成中に経験する、差別的収縮及び高亀裂発生頻度を低減するために採用されている数多い手段の中には、特別に設計されたキルン-揮発除去のための装置-による、雰囲気に含まれる酸素を減少させた増加させるという複雑な構成サイクルがある。

【0008】従って、生地の状態で十分な潤滑強度を示し、差別的収縮を小さくし亀裂または欠陥を発生させずに所望のセラミック製品に焼成することができ、薄壁コージエライト®構造体を作成するための手段が明らかに必要とされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】薄壁コージエライト構造体を作る所望のセラミック製品を、十分な潤滑強度を示す生地を作成し、差別的収縮を小さくし亀裂あるいは欠陥を発生させずに焼成する。

【0010】

【課題を解決するための手段】コージエライト構造体の作成において微細粒度原材料を使用するとともに、用いられるある種のクレーの量を低減すると、驚いたことに、得られるハニカム体が上述の特性を示すことがわかった。特に、コージエライト®構造の作成において焼きカオリンの量を約2%より少なくして使用すると、押出圧力を同じに保つために前記パッチに必要な総液体量を低減できることが判明した。従って、自重を支えるだけの潤滑強度を示す生地を形成するために必要な液体の量が少なくなり、ただそれだけで、本発明のパッチ混合物で形成した生地はこの生地で形成されるハニカムの焼成時における亀裂発生に対して向上した耐性を示すように

なる。

【0011】さらに詳しくは、本発明は1ないし17重量%のMgO、33ないし41重量%のAl₂O₃、及び46ないし53重量%のSiO₂の化学組成からなる混合物をもつコージエライト®を主相として有する基体の作成に用いるための、可塑性が可能な原材料混合物に関する。前記原材料混合物は特に：

(a) 前記可塑性可能混合物中の総原材料重量に対して約22重量%より少ない量の焼きクレーを、アルミナ及びシリカ生成前駆体を含む、前記アルミナ生成前駆体は平均粒子直径が約1μm以下のアルミナを含む、その他の供給源とともに含むクレー混合物を含む、1つのAl₂O₃及びSiO₂供給源；

(b) 平均粒子直径が約3ないし15μmの間の、少なくとも1つのマグネシア供給源；を含む。

【0012】本発明はまた、上述した原材料混合物及び有機結合剤系を含む押出可能な混合物にも関する。さらにまた、本発明は上に定義した可塑性可能原材料混合物を作成し、前記混合物に有機結合剤系を加え、前記有機結合剤系が加えられた混合物を混合して押出可能混合物とし、この混合物を押出して所望の形状の基体を作成することを含むコージエライト®形成材料の生地の作成方法にも関する。前記生地は乾燥または焼成されて、主相としてコージエライト®を有するセラミック基体となる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明はコージエライト®含有製品及び最適化された原材料の組合せを用いて前記製品を作成する方法に関する。本発明の方法を用いて形成されるコージエライト®含有製品では許容できる潤滑生地強度を確保に必要な総押出ピヒクル量が少なくなり、ただそれだけで、本発明の方法を用いて形成される生地は焼成基体を形成するための前記生地の焼成時の亀裂発生に対して強化された耐性を示す。

【0014】コージエライト®製品の作成においては一般に、アルミナ及びシリカ生成前駆体供給源に原料タルク及びクレー粒子を混合して、MgOが11ないし17重量%、Al₂O₃が33ないし41重量%、及びSiO₂が46ないし53重量%の組成を有する原材料混合物を得る。本発明は、押出圧力を十分高く保つために前記原材料混合物に加えられる液体、すなわち押出ピヒクルの必要量が、前記パッチ混合物中のある成分の量及び粒度分布に依存するかどうかの決定を含んでいた。特に、前記パッチ混合物中のある原材料の役割及び影響は一定押出圧力を維持するために必要な押出ピヒクル液体所要量と関係するので、これを規定するための研究がなされた。通常の状態の下では、ある特定の原材料混合物に加えられる液体量を低減するとグレイを適して前記混合物を押出すに必要な押出圧力が増加する。しかし今説明している例においては、焼きクレーの量及びサブミクロンのアルミナ粒度が十分高い潤滑生地強度を示す潤滑生地を

押出すに必要な液体（すなわち前記結合剤系中の水及び油）の量の低減に強く影響することが確認された。

【0015】本発明に従えば、主相としてコーゼライトを有する基体の作成に用いるための可塑性可能混合物が得られる。詳しくは、前記可塑性可能混合物は本可塑性可能混合物中の結晶材料重量に対して約2重量%より少なく、望ましくは約20重量%より少ない焼きクレ－を有するクレ－混合物を含む1つの Al_2O_3 及び SiO_2 供給源を特に含む原材料混合物からなる。その他の Al_2O_3 及び SiO_2 供給源は、アルミナ及びシリカ生成前駆体を含み、前記アルミナ生成前駆体は平均粒子直径が約1 μm 以下のアルミナを含む。さらに、前記パッチは平均粒子直径が約1ないし15 μm の間のマグネシア供給源を少なくとも1つ含む。

【0016】望ましい実施の形態において、前記クレ－混合物は焼き及び生クレ－、例えば離層カオリンの混合物を含み、総含有量は前記可塑性可能混合物中の結晶材料重量に対して約40重量%より少ない。適当な種類の非離層カオリン生クレ－にはハイドライト（Hydrite）MP_{xx}、ハイドライトPX_{xx}またはエンゲルハート（Engelhardt）CHCがある。適当な離層カオリンにはカオベーク（KAOLIQUE）-10_{xx}（K10）クレ－のようなクレ－がある。適当な焼きクレ－にはグロマックス（Glomax）LL、グロマックスDFまたはエンゲルハートEFBがある。いずれも米国ニュージャージー州アイズリン（Iselin）のエンゲルハート社から販売されている上記2つのエンゲルハート原材料を除き、上記材料は全て米国ジョージア州ドライ・ブランチ（Dry Branch）のドライ・ブランチ・カオリン（Dry Branch Kaolin）社から販売されている。

【0017】前記アルミナ生成前駆体は、 α -アルミナの形態であるかあるいは加熱により α -アルミナを生成する材料であることが望ましい。適当なアルミナ生成前駆体の例の1つは米国ペンシルバニア州ピッツバーグ（Pittsburg）のアルコ・インダストリアル・ケミカルズ（Alcoa Industrial Chemicals）社から販売されているファインアルミナA-16SGがある。

【0018】望ましい実施の形態において前記マグネシア供給源はタルク、例えばバレッツ・ミネラルズ（Barrett's Minerals）社からMB96-67という名称で販売され、表面積が約5-8 m^2/g のタルクを含む。本材料はまたシリカ生成前駆体としても働く。

【0019】別の適当なシリカ生成前駆体は、例えば米国イリノイ州エルコ（Elco）のユニマイン・スペシャルティ・ミネラルズ社（Unimin Specialty Minerals Inc.）から販売されている、粒度が約9-11 μm で表面積が約4-6 m^2

／gのIMS1_{xx}がある。

【0020】可塑性された混合物を構成する前記原材料は、熱工程において完全に反応できるように、混合工程において原材料相の密接混合をつくるに十分なまで混ぜ合わされる。結合剤系がこの時点で加えられ、形成に適したモールド成形に渡した。押出可能混合物をつくるのに役立つ、本発明に用いられる望ましい結合剤系は、メチルセルロース、メチルセルロース誘導体、及びこれらの混合物からなる群から選ばれるセルロースエーテル結合剤成分、ポリ α オレフィンを含む非溶剤成分、ステアリン酸、アンモニウムラウリルスルフェート、ラウリル酸、オレイン酸、パルミチン酸及びこれらの混合物からなる群から選ばれる界面活性剤成分、及び水を含む溶剤を含む。無機原材料混合物を100重量部として、約2ないし10重量部のポリ α オレフィン、約0.2ないし2重量部の前記界面活性剤成分、約2.5ないし5重量部のヒドロキシプロピルメチルセルロース結合剤、及び約8ないし25重量部の水を含む結合剤系を用いて、優れた結果が得られた。

【0021】前記結合剤系のそれぞれの成分は、既知の適当な方法である量の無機粉末材、例えば粉末セラミック材とともに混合されて、前記セラミック材と結合剤系の密接混合物を形成する。例えば前記結合剤系の全成分は前もって互いに混合され、この混合物が前記粉末セラミック材に加えられる。この場合、前記結合剤系の全量が一度に加えられるか、あるいは前記結合剤を小分けして適当な間隔で次々に加えてもよい。あるいは、結合剤系の前記成分をセラミック材に次々に加えていってもよい。あるいは前もって作成された結合剤系の2つまたはそれ以上の成分の混合物のそれぞれを粉末セラミック材に加えてもよい。さらに、前記結合剤系をまず粉末セラミック材の一部と混合することもできる。この場合、前記粉末セラミック材の残りの部分は引き続き前記既に作成された混合物に加えられる。いずれの場合においても、結合剤系は前もって定められた配合で粉末セラミック材と均等に混合されなければならない。結合剤系と粉末セラミック材との均等混合は、既知の混練プロセスにより達成できる。

【0022】特にセラミック製品用パッチの場合は、前記パッチの作成は成形工程の前に2段階に分けて行われる。パッチ作成の第1段階すなわち浸潤段階において、前記無機粉末粒子、界面活性剤、及び結合剤成分は、例えばリトルフォード（Littleford）混合器で乾式混合され、次いで前記溶剤が加えられる。ここで加えられる溶剤の量は前記パッチを可塑性化に必要な量より少ない。溶剤として水を用いることにより、前記結合剤及び粉末粒子が水で水和される。次いで非溶剤が前記混合物に加えてられ、結合剤及び粉末粒子を浸潤する。非溶剤は一般に水より表面張力が小さい。この結果、非溶剤は溶剤より容易に前記粒子を浸潤する。本段

際において、前記粉末粒子は界面活性剤、溶剤、及び非溶剤により覆われ、分散される。

【0023】望ましい実施の形態においては、可塑化は第2段階で起こる。第2段階では第1段階からの前記湿潤混合物がいずれか適当な混合機、例えば2軸スクリュ混合-押出機、オーガー式混合機、マラミキサー、あるいは二軸混練混合機の中で調混混合されて、前記バッチが可塑化される。

【0024】得られた前記製練りバッチは次いで、可塑化混合物の成形のための既知の方法のいずれか、例えば押出し、射出成形、スリップ成形、遠心注型、加圧成形、乾式プレス、等により生地に成形される。本発明はダイを通しての押出しに最もよく適している。

【0025】垂直または水平のいずれの押出作業も、排出端にダイ装置が取り付けられた、油圧ラム押出プレス、または二段式脱泡単動オーガー押出機、または二軸スクリュ混合機を用いて行われる。二軸スクリュ混合機の場合、材料及び前記バッチ材料をダイを巡り抜けるに十分な圧力を発生させるためのその他のプロセス条件に従って適当なスクリュ素子を選ばれる。

【0026】作成された前記セラミック生地は次いで、所望の焼成セラミック体が得られるように、適当な雰囲気の下で前記組成、寸法及び形状に依存する時間をかけて、ある選ばれた温度で焼成される。例えば基本的にコージュライトを形成するための組成に対しては、前記温度は一般に約1300ないし約1450℃の範囲にあり、この温度での保持時間は約1時間から8時間の範囲である。焼成時間及び温度は材料の種類及び量並びに用いられる装置等の要因に依存するが、一般に総焼成時間は約20ないし80時間の範囲にある。

【0027】形成された前記湿潤生地は次いで乾燥される。本生地は、熱風乾燥または誘電加熱のような通常の方法のいずれによっても乾燥されるが、誘電加熱が望ましい方法である。

【0028】コージュライト体形成のための焼成条件としては、コージュライト相への反応が実質的に完了するに十分な時間、1340〜1440℃に保持するべきである。8〜12時間が保持時間として用いられる。得られた焼成体の少なくとも約95重量%がコージュライトであることが望ましい。

【0029】前述したように、約22重量%より少ない量の焼きクレーをサブミクロンのアルミナを含むアルミナ生成前駆体とともに有するクレー混合物を含むコージュライト形成バッチ混合物を用いることにより、前記バッチの所要液体量が少なくなることがわかった。言い換えれば、押出物の湿潤強度を所望の高い値に維持したま

まで、前記バッチに必要な前記有機結合剤系中の押出ヒヒクル、例えば水及び油の量を少なくすることができ、前記組成物中の油分を少なくすることにより、亀裂を発生させずに、はるかに容易に乾燥し焼結してセラミック体にするのできる湿潤媒体生地が得られる。さらに、所要液体量の少ない組成物は押出作業中にダイを通過する差異流を生じる傾向が小さくなる。押出中に差異流が生じにくいことにより、差異流にともなう欠陥が減少する。特に本発明のバッチは、湿潤状態において、座屈及び“膨潤ウェーブ”の原因となる波状パターンを生じさせる差異流領域を生じにくい。

【0030】前述したように、本明細書で説明される混合物の基本的な効用は触媒支持体として使用できる高強度コージュライトハニカム基体を作成するために有用であることである。本発明は調整ハニカムの作成に特に有用であるが、特許請求される混合物は壁がより厚い構造に対しても用いることができる。前記混合物はまた、フィルタのような、その他の高強度コージュライト構造の作成にも同様に有用である。

【0031】

【実施例】本発明のコージュライト構造体の原理をさらに説明するために、本発明に従う結合剤系の例をいくつか説明する。しかし、例は説明の目的のためにのみ与えられるものであって、本発明が例に限定されるものではなく、本発明の精神を逸脱することなく本発明に様々な変更及び変形がなされ得ることは当然である。

【0032】実施例1及び2

コージュライトセラミック体の形成に適した2種類の無機粉末バッチ混合物を重量%で表わして表1に挙げてある。組成1は本発明によるものであり、組成2は対照の目的も含まれている。組成1及び2のそれぞれを表1に挙げた指定無機混合物の成分を合わせて一緒に乾燥混合することにより作成した。次いで表1に挙げた量の有機結合剤系を前記無機乾燥混合物のそれぞれに加え、その後さらに混合して、可塑化されたセラミックバッチ混合物を作成した。上記相異なる2種類の可塑化セラミックバッチ混合物のそれぞれは、表1に詳記されているように相異なる量の、詳しくは、総無機物重量を100部として組成1には30.9重量%、組成2には35.9重量%の、結合剤系成分を含む。組成1及び2のいずれに対しても、非溶剤として用いた油の種類はデュラシン(Durasyn)162というポリオレフィンである。

【0033】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2
無機物		
タルク	40.57	40.78
焼きクレー	16.43	27.00
生クレー	10.39	14.82
微粒アルミナ	11.15	15.40
微粒セリアミナ	11.15	...
シリカ	10.22	2.00
有機結合剤系		
メトセル (Methocel)	2.7	2.7
ステアリン酸	0.8	0.6
水	22.4	23.4
油	5.0	9.7
焼成亀裂 (%)	26	68
剛性 (kg/mm)	3.1	3.0
膨潤ウェブ	無	有

【0034】種々の可塑化混合物のそれぞれを、1インチ当たり350個の小孔を有する、直径が5.66インチ、小孔の壁厚が5ミルで長さが4インチのセラミックハニカム基体を形成するに適した条件の下で、2軸スクリュー押出機により押し出した。前記2種類のバッチ組成物のそれぞれからセラミックハニカム生地を形成し、2種類のバッチ組成物のそれぞれについて、約90個のセラミックハニカムに、前記ハニカム基体から有機結合剤系を除去し、ハニカム基体を焼結するに十分な加熱及び焼成サイクルを加えた。2回の焼成サイクル（前記混合物のそれぞれについて1回の焼成サイクル）のそれぞれについて亀裂を生じたハニカムの全個数をそれぞれの組成物について焼成されたハニカム基体の全数で除した値を前記それぞれの組成物の亀裂百分率として、表1に%で示してある。表を見れば、焼きクレーを16.43重量%投入し、微粒アルミナを11.15重量%用いた組成1が亀裂発生個数が少なくなっていることがわかる。詳しくは、組成1からなる基体の26%に亀裂が発生しているが、一方比較組成からなる基体では68%に亀裂が発生している。

【0035】また形成した基体のそれぞれについて、押出性能の目安として“膨潤ウェブ”の有無調べた。本発明及び比較用の可塑化可能混合物のそれぞれについてのハニカム基体の小孔壁を示すSEM写真である図1及び2を調べて比較すれば、組成2の基体には膨潤ウェブが現れているが、一方本発明の組成1には膨潤ウェブが全く現れていないことが明らかになる。このことは、湿

潤バッチ混合物の押出中に、比較組成2のバッチでは望ましくない差異流が発生したが、一方焼きクレー量が少なくサブミクロンアルミナを含む組成1では差異流が発生しなかったことをおもしろく示している。

【0036】上に詳述した組成物と同じ組成物からなる2種類の可塑化セラミックバッチ混合物を別に細管レオメータを通して押し出して、厚さが約3.1mm（1/8インチ）のリボンを形成した。形成した前記リボンの材料固有剛性すなわち湿潤生地強度を、ピストンにある与えられた速度で荷重を加えてリボンの変形を測定することにより評価し、得られた値（荷重/変形量（L/D））を表1に記載した。表1に記載された剛性値を調べれば、組成1のリボンが比較組成2のリボンと比較して同等の変形及び/またはより大きな剛性をもつこと、すなわち3.1対3.0kg/mmであることが明らかになる。

【0037】上記試験が示すように、約22重量%より少ない量の焼きクレーをサブミクロンのアルミナとともにバッチ混合物に投入すると、セラミック体を形成するための焼成時における亀裂発生を阻止するに十分な高い湿潤強度を有する生地を形成するための押出ビヒクルとして必要な液体の量がかなり少なくなる。

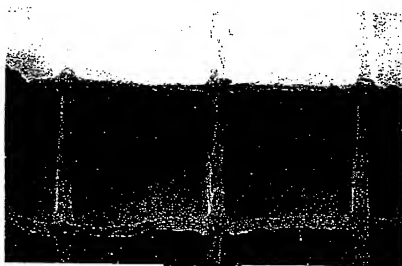
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の可塑化可能混合物を用いて形成したハニカム基体の小孔壁の、40倍で撮影したSEM写真
【図2】対照可塑化可能混合物を用いて形成したハニカム基板の小孔壁の、20倍で撮影したSEM写真

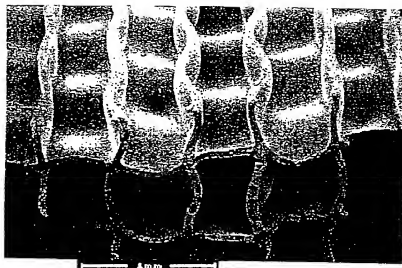
(8)

特開2000-53464

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

フロントページの続き

(72)発明者 デヴィ シャラサーニ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
92109 サン ディエゴ ガーネット ア
ヴェニュー ナンバー102 1804